

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 4 月 29 日 (29.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/035660 A1

(51) 国際特許分類: C08G 75/23, B01J 39/18

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013085

(22) 国際出願日: 2003 年 10 月 10 日 (10.10.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2002-301076

2002 年 10 月 15 日 (15.10.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本化薬株式会社 (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒102-8172 東京都千代田区富士見一丁目 11 番 2 号 Tokyo (JP). 三光化学工業株式会社 (SANKO CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒103-0023 東京都中央区日本橋本町三丁目 8-5 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 濱田 雅裕 (HAMADA, Masahiro) [JP/JP]; 〒330-0835 埼玉県さいたま市大宮区北袋町 2-336 Saitama (JP). 堀田 博樹 (HOTTA, Hiroki) [JP/JP]; 〒330-0001 埼玉県さいたま市中央区上落合 6-8-25 Saitama (JP). 岩淵 淳 (IWABUCHI, Jun) [JP/JP]; 〒331-0052 埼玉県さいたま市西区三橋 5-1857-6 Saitama (JP). 川上 省吾 (KAWAKAMI, Shogo) [JP/JP]; 〒355-0802 埼玉県比企郡滑川町山田 1329-1 Saitama (JP). 山崎

武教 (YAMASAKI, Takemichi) [JP/JP]; 〒253-0111 神奈川県高座郡寒川町一ノ宮 8-20-1 Kanagawa (JP). 小林 久文 (KOBAYASHI, Hisabumi) [JP/JP]; 〒362-0047 埼玉県上尾市今泉 569 Saitama (JP).

(74) 代理人: 佐伯 憲生 (SAEKI, Norio); 〒103-0027 東京都中央区日本橋三丁目 15 番 2 号 高愛ビル 9 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

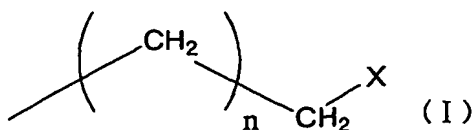
添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR THE PRODUCTION OF SULFOALKYL-CONTAINING POLYMERS

(54) 発明の名称: スルホアルキル基含有高分子の製造方法



groups. According to the process, even the leaving groups (X) contained in the polymer matrix can be nearly quantitatively replaced by sulfonic acid groups, whereby an ion-exchange resin having high ion-exchange capacity can be obtained.

(57) Abstract: The invention relates to a process for the production of sulfoalkyl-containing polymers useful as ion-exchange resins, more particularly a process for the production of sulfoalkyl-containing polymers, characterized by subjecting a polymer having side chains represented by the structural formula (I): (I) [wherein X is a leaving group, and n is an integer of 0 to 6] to replacement of X by acylthio, and then oxidizing the acylthio groups into sulfonic acid

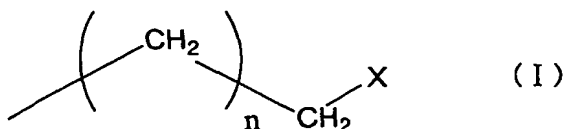
[続葉有]

WO 2004/035660 A1



(57) 要約:

本発明は、イオン交換樹脂として利用されるスルホアルキル基含有高分子の製造法に関するもので、より詳しくは下記構造式



(式中、Xは脱離基、nは0から6の整数を表す。)

で示される脱離基Xを含む側鎖(I)を有する高分子のXをアシルチオ基で置換し、さらに酸化することによりスルホン酸基にすることを特徴とするスルホアルキル基含有高分子の製造方法であり、本発明方法によれば高分子マトリックスの中にある脱離基Xをもほぼ定量的にスルホン酸基に変えることができるので、イオン交換能の高いイオン交換樹脂を得ることができる。

明 細 書

スルホアルキル基含有高分子の製造方法

技術分野

本発明は、スルホアルキル基をイオン交換基として有するイオン交換樹脂として利用されるスルホアルキル基含有高分子の製造方法に関するものである。

背景技術

高分子内にイオン交換基を有するイオン交換樹脂は、分離精製膜等の機能性高分子として有用であり、特にスルホン酸基を有するイオン交換樹脂は、スルホン酸のプロトン解離性の高さゆえに性能が優れていることから広く利用されている。特に近年、水電解槽や燃料電池の隔膜など、高分子固体電解質のイオン伝導体として応用しようという試みがなされている。

高分子内にスルホン酸基を導入した樹脂としては、高分子中の芳香環を硫酸やクロロ硫酸などのスルホン化剤でスルホン化したスルホン化樹脂が、簡便なため用いられてきた。例えば、スルホン化ポリエーテルケトン（特開平6-93114号公報）、スルホン化ポリスルホン（特開平9-245818号公報）、スルホン化ポリエーテルスルホン（特開平9-245818号公報及び特開平11-116679号公報）等が報告されている。しかし、これらの例のように、芳香環をスルホン化した場合、高温酸性条件下における安定性が必ずしもよくない。これは、芳香環のスルホン化反応が可逆反応であるため、脱スルホン化反応が起こるためだと考えられる。したがって、芳香環を直接スルホン化したイオン交換膜では、安定性が悪いため電解質として用いるには、長期安定性に問題がある。

そこで、母剤となる高分子中にアルキル基を介してスルホン酸基を導入する方法がいくつか報告されている。例えば、ルイス酸とサルトンを用いて直接芳香族炭化水素系高分子の芳香環に炭素数3以上のスルホアルキル基を導入する方法（特開2002-110174号公報（第4～5頁、実施例1等）、Macr

omol. Chem., Rapid Commun., 1, 1980, 297-302) または、ハロゲノメチル基、ハロゲノアルキル基を導入した後、ジメチルチオエーテルと亜硫酸ナトリウムや硫酸水素ナトリウムを用いてスルホン酸基を導入する方法 (Macromol. Chem., Rapid Commun., 1, 1980, 297-302) などが報告されている。

しかしながら、サルトンを用いる方法では、サルトンの反応性が低いため、目的のスルホアルキル化物が極微量、もしくは全く得られないため、実用的な方法ではない。また、後者のハロゲノメチル基を亜硫酸ナトリウムでスルホン化する方法では、本来水系で行う反応であるが、ほとんどのハロゲノアルキル化ポリマーが水には全く溶けないため、ハロゲノアルキル基が全く反応しないか、もしくは一部しか反応せず、高分子の表面のみがスルホン化されたものしか得られず、十分なイオン交換能を有するスルホアルキル側鎖を有する高分子を得ることが困難であった。このため、高分子マトリックスの中まで十分にスルホン酸基を導入することが困難であった。

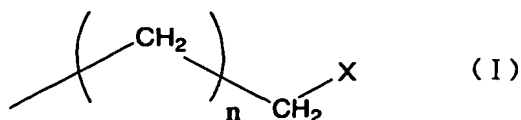
上記のように、スルホアルキル基をイオン交換基として有するイオン交換樹脂は、母材の高分子にスルホアルキル基を直接入れる方法では非常に収率が悪く、また、脱離基を有するアルキル基を導入した後、その脱離基をスルホン酸基に変換する方法では脱離基、特に高分子マトリックス内の脱離基が十分にスルホン酸基に変換されないという問題あった。そこで本発明は脱離基含有アルキル基を導入した高分子において、該脱離基（高分子マトリックスの表面及び内部も含めた全ての脱離基）をほぼ定量的にスルホン酸基に変換することにより、高いイオン交換能を有する、スルホアルキル基含有高分子を、高収率でかつ安価に製造することを目的とするものである。

上記課題を解決するために、本発明者らは鋭意検討した結果、脱離基含有側鎖を有する高分子における脱離基を、アシルチオ基に変換した後スルホン酸基に変換することにより、上記目的を達成することができることを見出し、発明を完成させるに至った。

発明の開示

すなわち、本発明は、

(1) 下記構造式

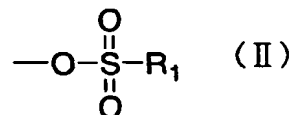


(式中、Xは脱離基、nは0から6の整数を表す。)

で示される脱離基Xを含む側鎖(I)を有する高分子のXをアシルチオ基で置換し、さらに酸化することによりスルホン酸基にすることを特徴とするスルホアルキル基含有高分子の製造方法、

(2) 上記側鎖(I)において、n=0である前項(1)に記載の製造方法、

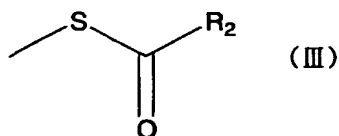
(3) 脱離基Xが、Cl, Br, I若しくは下記構造式(II)



(式(II)中、R₁は炭素数が1から6のアルキル基、パーフルオロ(C₁～C₃)アルキル基又はアリール基を表す。)

で示される置換基である前項(1)もしくは(2)に記載のスルホアルキル基含有高分子の製造方法、

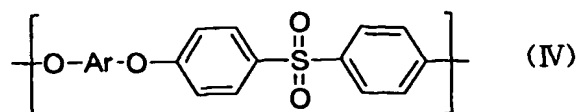
(4) アシルチオ基が下記構造式(III)

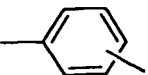
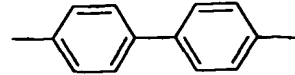
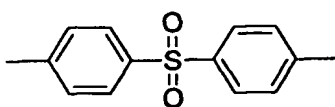
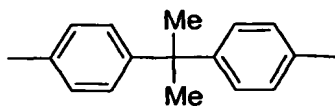


(式(III)中、R₂は炭素数が1から6のアルキル基、アリール基を表す。)

で示される前項(1)～(3)のいずれか一項に記載のスルホアルキル基含有高分子の製造方法、

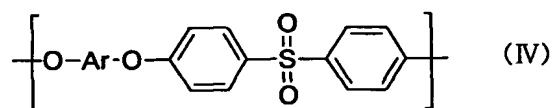
(5) 高分子の主鎖骨格が下記構造式(IV)

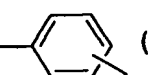
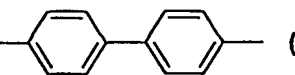
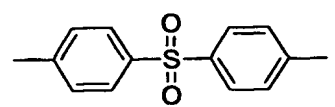
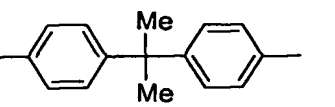


(式 (IV) 中, Ar は  (A1),  (A2),
 (A3) 又は  (A4)
 を表す。)

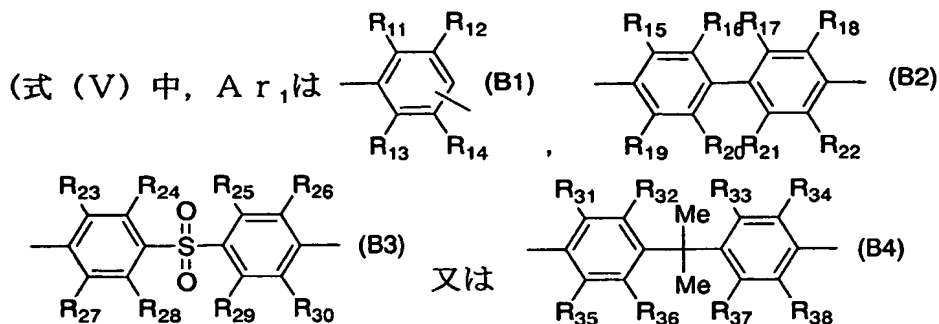
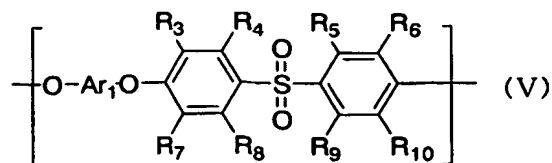
で示されるポリスルホン骨格である前項 (1) ~ (4) のいずれか一項に記載
 のスルホアルキル基含有高分子の製造方法、

(6) 下記構造式 (IV)



(式 (IV) 中, Ar は  (A1),  (A2),
 (A3) 又は  (A4)
 を表す。)

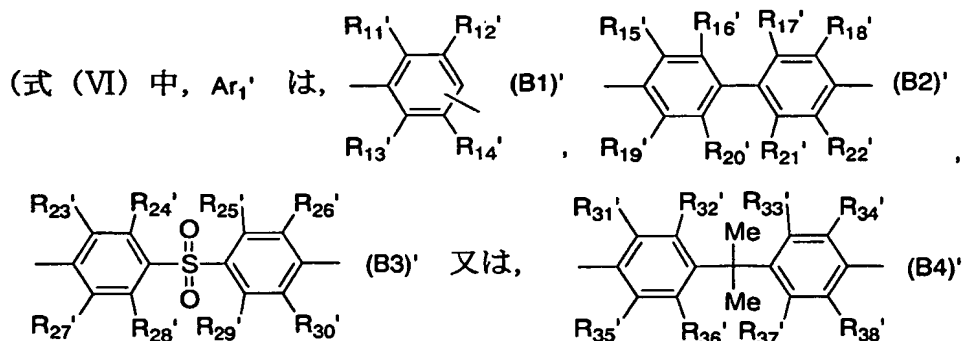
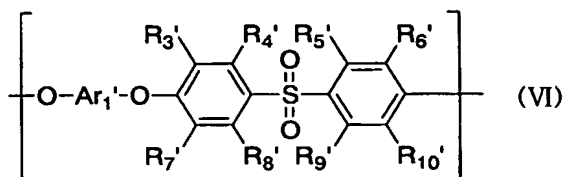
で示されるポリスルホン系高分子の芳香環を (a) クロロメチル化し、(b)
 次いで該クロル原子をアセチルチオ化し、さらに酸化することによりスルホン
 酸基にすることを特徴とする下記式 (V)



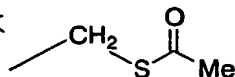
を表し, $\text{R}_3 \sim \text{R}_{38}$ は各々独立に水素原子もしくはスルホメチル基を表す。)

で表されるスルホメチル化ポリスルホンの製造方法、

(7) スルホメチル化ポリスルホンの前駆体である下記構造式 (VI)



を表し, $\text{R}_3' \sim \text{R}_{38}'$ は各々独立に水素原子もしくは



を表す。)

で示されるアセチルチオメチル基含有ポリスルホン、

に関するものである。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明において、スルホアルキル基含有高分子の母材となる高分子は、前記脱離基 X を有する側鎖 (I) を導入できる高分子であれば、いずれの高分子でもよい。耐久性の観点から、エンジニアリングプラスチックや架橋性高分子などの高耐久性高分子が好ましい。例えば、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリイミダゾール、ポリオキサゾール、ポリスチレンージビニルベンゼン共重合体などの市販品や、これに順ずるものが挙げられる。母材となる高分子としては、通常芳香族環、好ましくはベンゼン環を含む構造単位を有する芳香族炭化水素系高分子が好ましい。より好ましくは構造単位中に芳香環を 2 ～ 4 個有し、かつ少なくとも 2 個の芳香環がスルホニル ($-SO_2-$) 基を介して結合されている構造単位を有するポリスルホンが好ましい。そのようなポリスルホン化合物は例えば特開平 11-16679 等の開示されている。本発明においてより好ましいポリスルホンとしては前記構造式 (I V) で示されるポリスルホンを挙げるができる。構造式 (I V) で示されるポリスルホンの中では Ar がフェニレン基またはビフェニレン基のものがより好ましい。なお、前記側鎖 (I) は通常これらの高分子のベンゼン環上に置換されている。

これらの高分子 (以下母材ということもある) に脱離基 X を有する側鎖を導入した高分子は公知であるか、公知方法に準じて、高分子反応を用いて母材となる高分子に脱離基を含む側鎖を導入することによって得ることができる。例えばスチレンジビニルベンゼン等に該側鎖を導入した化合物は Macromol. Chem., Rapid Commun. 1, 297-302 (1980) や Macromol. Chem. 184, 1585-1596 (1983) 等の開示されている。また、ポリスルホンに該側鎖を導入したものは例えば特開 2002-110174 等の開示されている。また、これらに開示された方法に準じて、上記に開示されていない高分子に対して該側鎖を導入することにより、該側鎖を導入した高分子を得ることができる。より、詳しく、J. Org. Chem., 45, 1980, 2717-2719 に記載されたポリスチレンへの該側鎖を導入する方法に

準じて、母材の高分子をn-ブチルリチウムテトラメチレンジアミン等のリチウム化剤で、リチオ化し、ジハライドなどの脱離基を含むアルキル化剤で側鎖を導入する方法や、Makromol. Chem. 184, 1983, 1585-1596 記載のスチレン-ジビニルベンゼンへの該側鎖の導入の方法に準じて、脱離基を有するアシル側鎖をフリーデルクラフツ反応で導入する方法（この場合は脱離基をスルホン化した後カルボニル基の還元が必要）等が挙げられる。

また、本発明において好ましい側鎖である、ハロゲノメチル基を該高分子の芳香環に導入する場合、芳香環のハロゲノメチル化反応は、特に制限なく公知の広範囲の反応が使用できる。例えばクロルメチル化反応の場合、クロロメチル化剤として、クロロメチルメチルエーテル、1, 4-ビス（クロロメトキシ）ブタン、1-クロロメトキシ-4-クロロブタンなどクロロメトキシ置換低級（C1～C8）アルカン（クロロメトキシ以外に、更にクロルメチル化反応を阻害しない置換基を有してもよい）などを用い、触媒として塩化スズ、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、塩化チタンなどのルイス酸やフッ化水素酸などを用いてクロロメチル化反応を行うことができる。溶媒は不活性な溶媒であれば特に制限はなく、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ニトロベンゼンなどクロル置換脂肪族系もしくは芳香族系炭化水素溶媒または不活性なその他の芳香族系炭化水素溶媒を用い、均一系で反応を行うことが好ましい。また、パラホルムアルデヒドと塩化水素もしくは臭化水素などを用いてハロゲノメチル化反応を行うこともできる。反応温度はハロゲノメチル化できれば特に制限はなく、通常は0℃～100℃程度の範囲で行うことができる。好ましくは20℃～90℃程度である。

本発明で使用する脱離基Xを含む側鎖を導入した高分子において、該高分子への該側鎖の導入率は、適宜選択可能である。通常高分子の単位構造当たり該側鎖が0.1～2個（導入率10～200%という）程度導入されているものが使用され、0.1～1個（導入率10～100%）のものが好ましい。本発明の実施例記載の方法による場合、導入率20～60%程度のものを得ることができる。なお、導入率10%というのは単位構造10個当たりに該側鎖が1つ導入されていることを意味し、導入率100%は単位構造当たり1個の該側

鎖が導入されていることを意味する。他の導入率の数値も同様な意味を示す。該高分子が芳香環を有するものである場合、該側鎖で置換された芳香環の1個あたりの該側鎖の置換個数は1個から2個、好ましくは1個である。なお、後述するように脱離基からスルホアルキル基への変換は100%定量的に行うことができるので、スルホアルキル基の高分子中への導入率はおおよそ原料として使用する高分子における脱離基Xを含む側鎖の導入率と同じである。

前記脱離基Xを含む側鎖(I)を有する高分子において、脱離基Xはチオアシル化剤、好ましくはチオアセチル化剤と反応するものならば、特に制限が無い。具体例を挙げると、脱離基Xとしては、Cl、Br、I等のハロゲン原子若しくは前記構造式(II)で示される置換基等があげられる。構造式(II)におけるR₁としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基などの炭素数1~6のアルキル基、トリフルオロメチル基等のパーフルオロ(C1~C3)アルキル基、(C1~C3)アルキル又はハロゲンなどで置換されていてもよいフェニル基又はナフチル基などのアリール基を挙げることができる。構造式(II)で示される脱離基の具体例としては、パラトルエンスルホニルオキシ基、メタンスルホニルオキシ基、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基などが挙げられる。本発明において好ましい脱離基はハロゲン原子であり、特に好ましいものはClである。該側鎖において、脱離基Xと高分子母材をつなぐ側鎖部はポリメチレン基が好ましく、例えば、メチレン基、ジメチレン基、トリメチレン基、ヘキサメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基等の炭素数1~6のものであり、好ましくは1~3程度である。特に好ましいものはメチレン基である。脱離基Xを含む側鎖としてはハロゲンメチル基が好ましく、クロロメチル基はより好ましい。

本発明のスルホアルキル基含有高分子の製造方法は、脱離基を含む側鎖を有する高分子において、脱離基をアシルチオ基で置換し、さらに酸化することによりスルホン酸基に変換し、スルホアルキル基を高分子中に導入することの特徴とする。中間体としてチオアシル化体を経由することにより、高分子マトリックスに置換している該側鎖の脱離基を、マトリックスの表面及び内部も含め、ほぼ定量的にスルホン酸基に変えることができる。

なお、本発明において、アシル基としては炭素数 1 ～ 10 の脂肪族又は芳香族カルボニル基が挙げられ、脂肪族カルボニル基としてはアセチル基、プロピオニル基またはブタノイル基等の基が挙げられ、芳香族カルボニル基としてはベンゾイル基、メチル置換ベンゾイル基等の置換基（例えば炭素数 1 ～ 3 のアルキルまたはハロゲン置換）を有してもよい炭素数 6 ～ 10 の芳香族カルボニル基を挙げることができる。

脱離基 X のアシルチオ化は、該脱離基 X にアシルチオ化剤例えば上記アシル基を有するチオ酸、具体的にはチオ酢酸、チオプロパン酸、チオブタン酸、チオ安息香酸、チオトルエン酸などのチオカルボン酸、好ましく炭素数 1 ～ 10 のチオカルボン酸もしくはその塩、好ましくはナトリウム塩やカリウム塩などアルカリ金属塩を作用させることによって定量的に行うことができる。用いるアシルチオ化剤の量は、脱離基 X に対して当量もしくは少過剰用いれば十分である。

脱離基 X のアシルチオ化の反応温度は、高分子の種類、脱離基の種類、アシルチオ化剤等の種類などで異なるので一概には言えないが 0℃ ～ 100℃ 程度の範囲で、適宜選択すればよく、一般的には 10℃ ～ 90℃ 程度ある。アシルチオ化剤の種類や高分子の種類等により室温でよく、また、場合により反応を完全に進行させるために 80℃ 程度に加温してもよい。

脱離基 X のアシルチオ化反応の溶媒としては、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどの非プロトン性極性溶媒を広範囲に用いることができる。

アシルチオ体の酸化には、有機もしくは無機過酸化物、例えば過酸化水素水や過酢酸等の酸化剤を広範囲に用いることができる。酸化剤の量は、当量もしくは少過剰用いればよい。場合によってはアシルチオ基に対して 5 当量以上 10 当量程度まで用いてもよい。

アシルチオ基の酸化の反応温度は、通常 20℃ ～ 90℃ 程度であり、40℃ から 80℃ が好ましく、反応中は温度をできるだけ一定に保つことが好ましい。

アシルチオ基の酸化反応の溶媒としては、酢酸やジクロロメタンなど通常酸化反応に用いる溶媒を広範囲に用いることができる。

本発明の製法において、脱離基 X からスルホアルキル基への変換は 100% 定量的に行うことができるので、得られたスルホアルキル基含有高分子のイオン交換当量重量 (EW) は、前駆体の脱離基の量を調整することで制御できる。したがって、原料化合物として使用する高分子における脱離基を含む側鎖の量を適宜選択することにより、任意のイオン交換当量を有するスルホアルキル基含有高分子の合成が可能である。

本発明の製造方法においては、スルホアルキル基含有高分子を製造する際に、通常の高分子に使用される可塑剤、安定剤、離型剤などの添加剤を本発明の目的に反しない範囲内で使用できる。

実施例

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

なお、実施例における滴定法によるイオン交換容量の測定は下記のようにして行った。

樹脂 W g を 1 規定の水酸化ナトリウム水溶液 10 m l に 1 晩浸漬してイオン交換を行った後、ろ過で樹脂を取り除いた。水溶液 2 m l をホールピペットで取って、自動滴定装置 (HIRANUMA, COM-555) を用いて 0.1 規定の塩酸で滴定を行った。1 規定の水酸化ナトリウム 2 m l を滴定したときの滴定量を Q0 m l、イオン交換後の水溶液 2 m l を滴定したときの滴定量を Qw m l とし、次式でイオン交換容量を求めた。なお、式中 F は水酸化ナトリウム水溶液の力価を示す。

$$\text{イオン交換容量 (meq/g)} = (Q0 - Qw) \times 0.1 \times F \times 5 / W$$

実施例 1

スルホメチル化ポリフェニレンエーテルスルホン (式 (V) で Ar₁=B2) の合成 ;

攪拌機、温度計、塩化カルシウム管を接続した還流冷却器をつけた 500 m l の 4 ツ口丸底フラスコに、ポリフェニレンエーテルスルホン (Aldrich 製、商

品名：Polyphenylsulfone) 30 g、テトラクロロエタン 250 ml を入れ、さらにクロロメチルメチルエーテル 50 ml を加えた後、無水塩化スズ (I V) 1 ml とテトラクロロエタン 20 ml の混合溶液を滴下し、80℃に加熱して90分加熱攪拌した。次いで、メタノール 1 l 中に溶液を落とし、ポリマーを析出させた。析出させた沈殿をミキサーで粉碎し、酸成分が抜けるまでメタノールで洗浄し、加熱乾燥してクロロメチル化ポリフェニレンエーテルスルホン (式 (V I) で $Ar_1' = B2'$) 34 g を得た。得られた化合物は NMR により同定することができ、クロロメチル基のメチレンプロトンのケミカルシフトは 4.64 ppm であった。また、クロロメチル基の導入率は NMR のプロトン積分比より算出することができ、36% だった。

次に、得られたクロロメチル化ポリフェニレンエーテルスルホンを攪拌機、温度計、塩化カルシウム管を接続した還流冷却器をつけた 1000 ml の 4 ツ口丸底フラスコに入れ、N-メチルピロリドン (NMP) 600 ml を加えた。これに、チオ酢酸カリウム 9 g と NMP 50 ml の溶液を加え、80℃に加熱し3時間加熱攪拌した。次いで、水 1 l 中に溶液を落とし、ポリマーを析出させた。析出させた沈殿をミキサーで粉碎し、水で洗浄した後、加熱乾燥してアセチルチオ化ポリフェニレンエーテルスルホン 31 g を得た。

次に、得られたアセチルチオ化ポリフェニレンエーテルスルホン 20 g を攪拌機、温度計、塩化カルシウム管を接続した還流冷却器をつけた 500 ml の 4 ツ口丸底フラスコに入れ、さらに酢酸 300 ml 加えた。過酸化水素水 20 ml を加え、45℃に加熱し4時間加熱攪拌した。次いで、6 規定の水酸化ナトリウム水溶液 1 l に、冷却しながら反応溶液を加えしばらく攪拌した。ポリマーをろ過し、アルカリ成分が抜けるまで水で洗浄した。その後、1 規定の塩酸 300 ml にポリマーを加え、しばらく攪拌した。ポリマーをろ過し、酸成分が抜けるまで水で洗浄し、減圧乾燥することで、スルホメチル化ポリフェニレンエーテルスルホン 20 g を得た (クロロメチル化体からの収率 約 91%)。NMR のメチレンプロトンのケミカルシフトが 3.78 ppm にシフトしていることにより、スルホメチル基の存在を確認した。また、滴定法によりイオン交換容量を測定したところ、0.83 meq/g であった。

実施例 2

スルホメチル化ポリエーテルスルホン（式（V）で $Ar_1=B3$ ）の合成；

攪拌機、温度計、塩化カルシウム管を接続した還流冷却器をつけた500 mlの4ツ口丸底フラスコに、ポリエーテルスルホン（商品名；スミカエクセル PES 7600 p、住友化学工業（株）製）23 g、ニトロベンゼン330 mlを入れ、さらにクロロメチルメチルエーテル40 gと無水塩化スズ（IV）7.8 gの混合溶液を滴下し、50℃に加熱して8時間加熱攪拌した。次いで、メタノール1 l中に溶液を落とし、ポリマーを析出させた。析出させた沈殿をミキサーで粉砕し、酸成分が抜けるまでメタノールで洗浄し、加熱乾燥してクロロメチル化ポリエーテルスルホン（式（VI）で $Ar_1'=B3'$ ）25 gを得た。得られた化合物はNMRにより同定することができ、クロロメチル基のメチレンプロトンのケミカルシフトは4.8 ppmであった。また、クロロメチル基の導入率はNMRのプロトン積分比より算出することができ、34%だった。

次に、得られたクロロメチル化ポリエーテルスルホン25 gを攪拌機、温度計、塩化カルシウム管を接続した還流冷却器をつけた1000 mlの4ツ口丸底フラスコに入れ、N-メチルピロリドン375 mlを加えた。これに、攪拌しながらチオ酢酸カリウム4.3 gを添加し、室温で1時間攪拌した。次いで、水3 l中に溶液を落とし、ポリマーを析出させた。析出させた沈殿をミキサーで粉砕し、水で洗浄した後、加熱乾燥してアセチルチオ化ポリポリエーテルスルホン24 gを得た。

次に、得られたアセチルチオ化ポリエーテルスルホン24 gを攪拌機、温度計、塩化カルシウム管を接続した還流冷却器をつけた500 mlの4ツ口丸底フラスコに入れ、さらに酢酸350 ml加えた。30%過酸化水素水18 mlを加え、70℃に加熱し8時間加熱攪拌した。内容物をろ過回収して、酸成分が抜けるまで水で洗浄し、減圧乾燥することで、スルホメチル化ポリエーテルスルホン23 gを得た（クロロメチル化体からの収率 約92%）。NMRのメチレンプロトンのケミカルシフトが3.85 ppmにシフトしていることにより、スルホメチル基の存在を確認した。また、滴定法によりイオン交換容量を測定したところ、1.29 meq/gであった。

実施例 3

スルホメチル化ポリスルホン（式（V）で $Ar=B4$ ）の合成；

攪拌機、温度計、塩化カルシウム管を接続した還流冷却器をつけた 500 ml の 4 ツ口丸底フラスコに、ポリスルホン（アモコ製、商品名ユーデル、P-1700NT11）31 g、テトラクロロエタン 300 ml を入れ、さらにクロロメチルメチルエーテル 18 g を加えた後、無水塩化スズ（IV）1 ml とテトラクロロエタン 20 ml の混合溶液を滴下し、60℃に加熱して120分加熱攪拌した。次いで、メタノール 1 l 中に溶液を落とし、ポリマーを析出させた。析出させた沈殿をミキサーで粉碎し、酸成分が抜けるまでメタノールで洗浄し、加熱乾燥してクロロメチル化ポリスルホン（式（VI）で $Ar_1'=B4'$ ）33 g を得た。得られた化合物はNMRにより同定することができ、クロロメチル基のメチレンプロトンのケミカルシフトは4.53 ppmであった。また、クロロメチル基の導入率はNMRのプロトン積分比より算出することができ、38%だった。

次に、得られたクロロメチル化ポリスルホン15 gを攪拌機、温度計、塩化カルシウム管を接続した還流冷却器をつけた 500 ml の 4 ツ口丸底フラスコに入れ、N-メチルピロリドン 200 ml を加えた。これに、チオ酢酸カリウム 4.6 g を加え、80℃に加熱し3時間加熱攪拌した。次いで、水 1 l 中に溶液を落とし、ポリマーを析出させた。析出させた沈殿をミキサーで粉碎し、水で洗浄した後、加熱乾燥してアセチルチオ化ポリスルホン17 g を得た。

次に、得られたアセチルチオ化ポリスルホン17 gを攪拌機、温度計、塩化カルシウム管を接続した還流冷却器をつけた 500 ml の 4 ツ口丸底フラスコに入れ、さらに酢酸 200 ml 加えた。過酸化水素水 50 ml を加え、65℃に加熱し4時間加熱攪拌した。次いで、6規定の水酸化ナトリウム水溶液 1 l に、冷却しながら反応溶液を加えしばらく攪拌した。ポリマーをろ過し、アルカリ成分が抜けるまで水で洗浄した。その後、1規定の塩酸 300 ml にポリマーを加え、しばらく攪拌した。ポリマーをろ過し、酸成分が抜けるまで水で洗浄し、減圧乾燥することで、スルホメチル化ポリスルホン15 g を得た（クロロメチル化体からの収率 約99%）。NMRのメチレンプロトンのケミカ

ルシフトが4.06 ppmにシフトしていることにより、スルホメチル基の存在を確認した。また、滴定法によりイオン交換容量を測定したところ、0.80 meq/gであった。

比較例 1

実施例2で合成したクロロメチル化ポリエーテルスルホン20gを攪拌機、温度計、還流冷却器をつけた1000mlの4ツ口丸底フラスコに入れ、水500mlを加えた。これに、亜硫酸水素ナトリウム25gを加え、24時間加熱還流した。次いで、ポリマーをろ過し、1N塩酸、水で洗浄した後、加熱乾燥してスルホメチル化ポリエーテルスルホン19gを得た。NMRで確認したところ、クロロメチル基はほとんど反応していなかった。また、イオン交換能もほとんど示さなかった。

比較例 2

実施例3で合成したクロロメチル化ポリスルホン0.5gを攪拌機、温度計、還流冷却器をつけた100mlの4ツ口丸底フラスコに入れ、水40mlを加えた。これに、亜硫酸ナトリウム15gを加え、80℃に加熱し8時間加熱還流させた。次いで、ポリマーをろ過し、1N塩酸、水で洗浄した後、加熱乾燥してスルホメチル化ポリスルホン0.5gを得た。NMRで確認したところ、クロロメチル基はほとんど反応していなかった。また、イオン交換能もほとんど示さなかった。

比較例 3

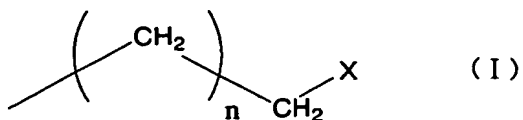
実施例3で合成したクロロメチル化ポリスルホン1gを攪拌機、温度計、還流冷却器をつけた100mlの4ツ口丸底フラスコに入れ、クロロホルム20mlを加え溶解させた。これに、硫酸ナトリウム0.7gを水20mlに溶かした溶液とテトラブチルアンモニウムブロミド50mgを加え、70℃で3時間、2相系で加熱攪拌した。次いで、ポリマーをろ過し、1N塩酸、水で洗浄した後、加熱乾燥してスルホメチル化ポリスルホン0.5gを得た。NMRで確認したところ、クロロメチル基はほとんど反応していなかった。また、イオン交換能もほとんど示さなかった。

産業上の利用可能性

以上説明してきたように、本発明方法によれば、脱離基を含む側鎖を含有する高分子の側鎖上の脱離基を、ほぼ定量的にスルホン酸基に変えることができるもので、高分子マトリックスの表面ばかりでなく内部における側鎖上の脱離基もスルホン酸基に変えることができ、スルホアルキル基をイオン交換基として有するイオン交換能の高いイオン交換樹脂を安価に製造しうるものである。

請 求 の 範 囲

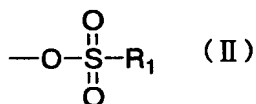
1. 下記構造式で示される脱離基Xを含む側鎖（I）を有する高分子のXをアシルチオ基で置換し、さらに酸化することによりスルホン酸基にすることを特徴とするスルホアルキル基含有高分子の製造方法。



（式中、Xは脱離基、nは0から6の整数を表す。）

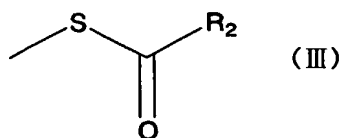
2. 上記側鎖（I）において、n=0である請求の範囲第1項に記載の製造方法。

3. 脱離基Xが、Cl, Br, I若しくは下記構造式（II）で示される置換基である請求項1もしくは2に記載のスルホアルキル基含有高分子の製造方法。



（式（II）中、R₁は炭素数が1から6のアルキル基、パーフルオロ（C₁～C₃）アルキル基又はアリール基を表す。）

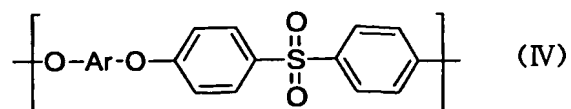
4. アシルチオ基が下記構造式（III）

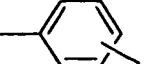
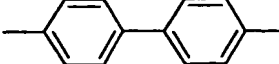


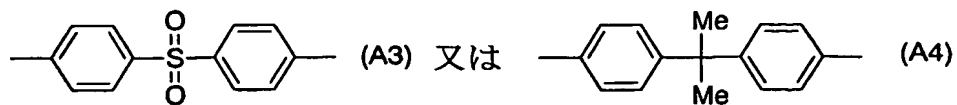
（式（III）中、R₂は炭素数が1から6のアルキル基、アリール基を表す。）

で示される請求の範囲第1項～第3項のいずれか一項に記載のスルホアルキル基含有高分子の製造方法。

5. 側鎖（1）を有する高分子の主鎖骨格が下記構造式（IV）



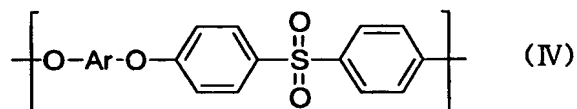
(式 (IV) 中, Ar は  (A1),  (A2),

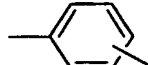
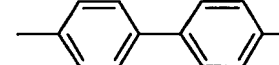


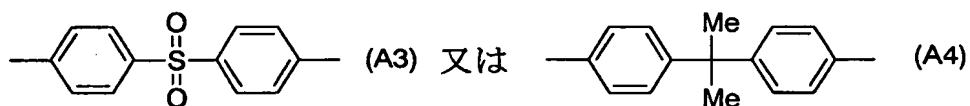
を表す。)

で示されるポリスルホン骨格である請求の範囲第 1 項～第 4 項のいずれか一項に記載のスルホアルキル基含有高分子の製造方法。

6. 下記構造式 (I V)

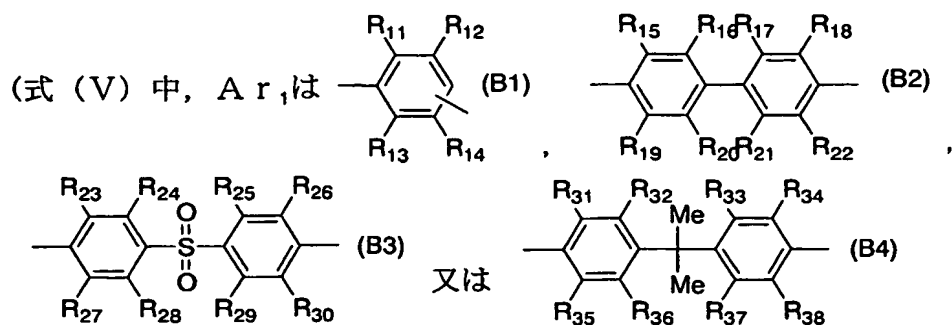
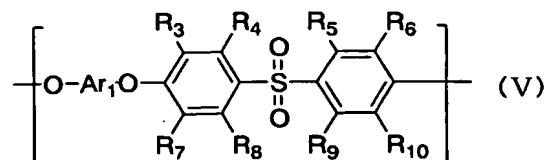


(式 (IV) 中, Ar は  (A1),  (A2),



を表す。)

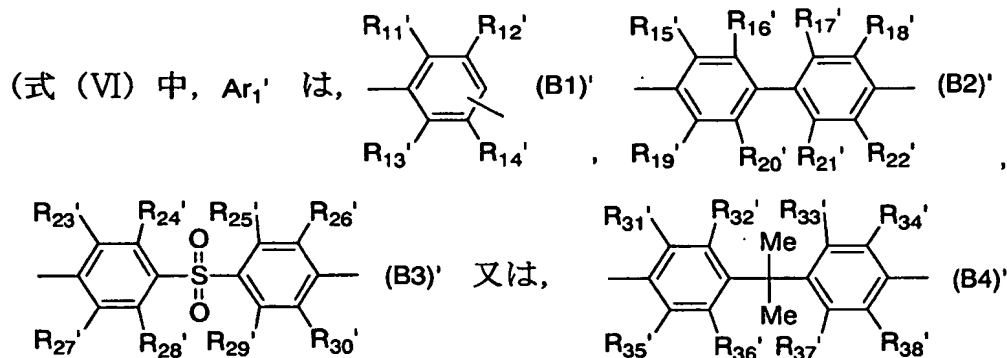
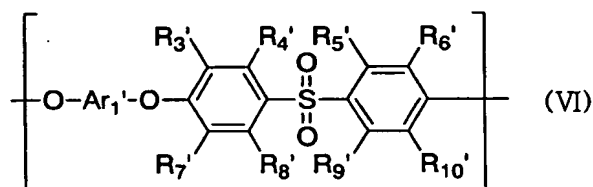
で示されるポリスルホン系高分子の芳香環を (a) クロロメチル化し、(b) 次いで該クロル原子をアセチルチオ化し、さらに酸化することによりスルホン酸基にすることを特徴とする下記式 (V)



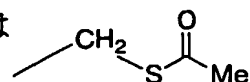
を表し, $\text{R}_3 \sim \text{R}_{38}$ は各々独立に水素原子もしくはスルホメチル基を表す。)

で表されるスルホメチル化ポリスルホンの製造方法。

7. 下記構造式 (VI)



を表し, $\text{R}_3' \sim \text{R}_{38}'$ は各々独立に水素原子もしくは



を表す。)

で示されるアセチルチオメチル基含有ポリスルホン。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13085

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08G75/23, B01J39/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08G75/00-75/32, C08G85/00, C07B45/00-45/06,
C07C303/00-303/46, C07C327/20-327/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-110174 A (Hitachi, Ltd.), 12 April, 2002 (12.04.02), Claims; Par. Nos. [0027], [0028], [0143], [0149] & US 2002/0061431 A1	1-7
Y	US 2892852 A (Nathan H. Koenig, et al.), 30 June, 1959 (30.06.59), Claims; column 1, line 68 to column 2, line 2; example 13 (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 December, 2003 (26.12.03)

Date of mailing of the international search report
20 January, 2004 (20.01.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C08G75/23, B01J39/18

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C08G75/00-75/32, C08G85/00, C07B45/00-45/06,
C07C303/00-303/46, C07C327/20-327/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-110174 A (株式会社日立製作所), 2002.04.12, 特許請求の範囲, [0027], [0028], [0143], [0149] &US 2002/0061431 A1	1-7
Y	US 2892852 A (Nathan H. Koenig, et al.), 1959.06.30, 特許請求の範囲, 1欄68行-2欄2行, 実施例13 (ファミリーなし)	1-6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.12.03

国際調査報告の発送日

20.1.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大熊 幸治

4 J

9042

電話番号 03-3581-1101 内線 3455